Ueber den Bleigehalt der norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Hans-Joachim Born
aus Berlin-Schöneberg

1934

45

Referenten: Prof. Dr. O. Hahn
Prof. Dr. M. Bodenstein

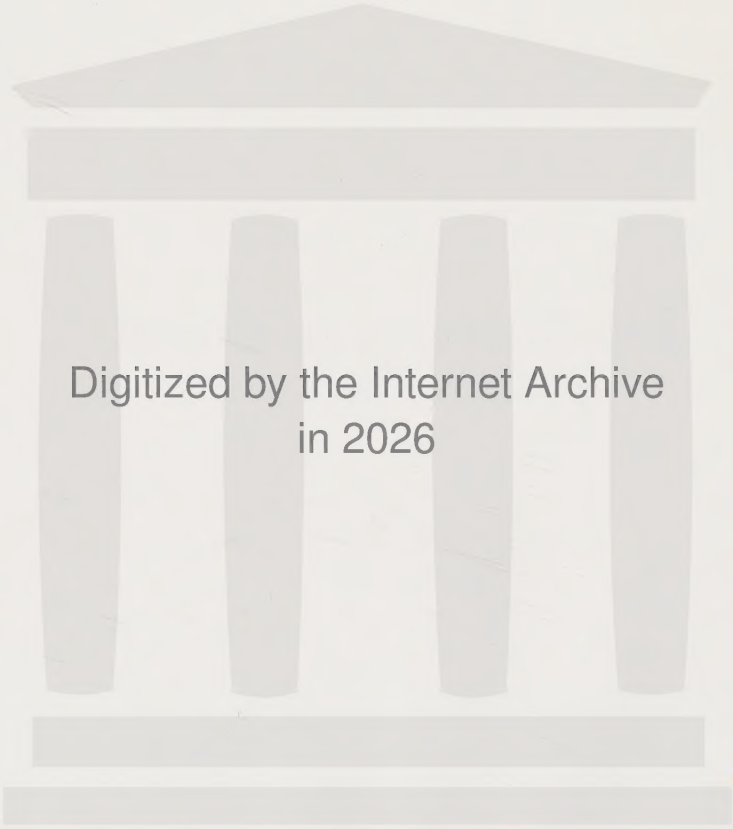
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934

Tag der Promotion: 27. Juli 1934

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus:
Chemie der Erde. Zeitschrift der chemischen Mineralogie, Petrographie, Geologie und Bodenkunde. Neunter Band. 1. Heft 1934.
Herausgegeben von G. Linck in Jena.
Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Meinen lieben Eltern


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0103

Der Bleigehalt der Norddeutschen Salzlager und seine Beziehungen zu radioaktiven Fragen.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung. II. Untersuchung der Einlagerung von Blei in die Salze. A. Prüfung der Einlagerung von Blei bei der künstlichen Herstellung der Salze. B. Untersuchung des Bleigehalts der natürlichen Vorkommen. III. Deutung des Heliumgehalts der Salze. IV. Beitrag zur Erörterung der Salzverfärbung durch Versuche mit Salzen wechselnden Bleigehalts.

I. Einleitung.

Für die geochemische Verteilung der Elemente in den Mineralien der Erdkruste war neben dem spez. Gewicht der Substanzen und ihrem chemischen Charakter auch ihre Kristallisationsfähigkeit maßgebend, vor allem die Fähigkeit, einander in gewissen Kristallgittern zu vertreten, d. h. Mischkristalle zu bilden. Die mannigfachen Erscheinungen und Bedingungen isomorpher Mischbarkeit sind von V. M. Goldschmidt[1]) zusammenfassend gedeutet worden.

Neben der normalen Mischkristallbildung kennt man nun aber noch sog. anomale Mischkristalle, die in letzter Zeit vor allem von Spangenberg und von Neuhaus[2]) in dieser Zeitschrift beschrieben wurden. Auch O. Hahn[3]) stieß bei dem Studium des Verhaltens kleiner Substanzmengen beim Auskristallisieren makroskopischer Mengen auf Fälle anomaler Mischkristallbildung. Ein Beispiel dafür sind die Systeme Natrium-Blei-Chlorid und Kalium-Blei-Chlorid, die in einer Untersuchung von H. Käding[4]) genauer beschrieben sind.

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, C.

[2]) K. Spangenberg und A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 437, 1930; A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 554, 1930.

[3]) O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, Zeitschr. f. Kristallographie (A) 87, 387, 1934.

[4]) H. Käding, Zeitschr. phys. Ch. (A) 162, 174, 1932.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß auch diese anomale Mischkristallbildung zu gewissen geochemischen Folgerungen führt. Die Salzlager der Norddeutschen Tiefebene, die Natrium- und Kaliumchlorid als Hauptmineralien enthalten, sind beim Eindunsten des Zechsteinmeeres entstanden. Wenn das Zechsteinmeer Blei enthielt, so muß für die Verteilung dieses Elementes in den auskristallisierten Salzschichten die Mischkristallbildung Natrium-Blei-Chlorid, Kalium-Blei-Chlorid von ausschlaggebender Bedeutung gewesen sein. Nun wurde bei einer qualitativen Voruntersuchung einiger natürlicher Steinsalzvorkommen tatsächlich Blei gefunden, und zwar in einer Konzentration von einigen Zehnteln Milligramm pro Kilogramm Salz. Eine eingehendere Untersuchung des Bleigehalts der Salze schien daher wichtig und wird im folgenden beschrieben. Dabei konnten neue Anhaltspunkte gewonnen werden für die Lösung mehrerer Fragen: Der Frage nach dem Ursprung des Heliumgehalts der Abraumsalze und der Frage nach der Entstehung des verfärbten Steinsalzes. Aus der Deutung des Heliumgehalts ergaben sich Hinweise auf ein Vorkommen von Radium in Grund- und Quellwässern der Norddeutschen Tiefebene.

II. Untersuchung der Einlagerung von Blei in die Salze.

A. Prüfung der Einlagerung von Blei bei der künstlichen Herstellung der Salze ($NaCl$, KCl, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$).

Die Bleiuntersuchung wurde in zwei Abschnitten durchgeführt. Zunächst wurde in synthetischen Versuchen, d. h. durch Auskristallisieren aus bleihaltiger Lösung geprüft, ob neben Steinsalz und Sylvin auch andere der in Frage stehenden Salze befähigt sind, Blei mischkristallartig einzubauen. Im zweiten Abschnitt wird dann der tatsächliche Bleigehalt einer Reihe natürlicher Vorkommen analytisch bestimmt.

Solche Untersuchungen sind bei sehr geringer Konzentration der einen Komponente deshalb so schwierig, weil eine chemisch-analytische Prüfung der Verteilung der mikroskopischen Komponente zwischen Kristall und Lauge umständlich oder völlig un möglich ist. Diese Schwierigkeit besteht nicht bei solchen Elementen, von denen man radioaktive Isotope kennt, also auch nicht beim Blei. Die von v. Hevesy und Paneth zuerst benutzte und seither durch häufige Anwendung bekannt gewordene Methode der radioaktiven Indikatoren erlaubt es, mit Mengen zu arbeiten, die weit unter der Wägbarkeitsgrenze liegen, deren Verteilung aber an ihrer radioaktiven Strahlung leicht erkannt werden kann. Als radioaktiver Indikator

für Blei wurde bei den vorliegenden Versuchen in allen Fällen das Bleiisotop Thorium B benutzt, das entweder in schwach saurer Lösung der Salzlösung zugesetzt wurde oder nach Abdampfen der Säure mit der chlorionenreichen Salzlösung selbst aufgenommen werden konnte. Das Arbeiten mit Thorium B ist besonders bequem, weil hier γ-Strahlen gemessen werden können, die Dimensionen der zu messenden Präparate also wegen des großen Durchdringungsvermögens dieser Strahlen nicht so unbequem klein zu sein brauchen, wie bei der Messung von β-Strahlen.

Die Kristallisation der Salze geschah entweder durch Eindunsten ihrer Lösungen oder, wenn angängig, durch Abkühlen einer gesättigten Lösung. Im einzelnen waren die Kristallisationsbedingungen durch die Forderung festgelegt, sie möglichst den natürlichen Bedingungen anzugleichen, d. h. es war auch darauf zu achten, daß die Kristallisation nicht zu schnell vor sich ging. Adsorptionsvorgänge nämlich könnten durch schnelle Kristallisation begünstigt werden. Im allgemeinen spielen sie, wie die folgenden Ergebnisse zeigen (vgl. z. B. Tab. 3), in den untersuchten Fällen nur eine geringfügige Rolle.

Wir kommen nun zu der Besprechung der einzelnen Salze.

Natriumchlorid, Kaliumchlorid.

Für Natriumchlorid und Kaliumchlorid ist der mischkristallartige Einbau von Blei in der Untersuchung von Käding[1]) zwar gezeigt worden, doch blieb zu prüfen, ob die festgestellten hohen Anreicherungsfaktoren für die Verteilung zwischen Kristall und Lösung auch bestehen blieben bei der Kristallisation aus Lösungen, die einen großen Überschuß an Chlorionen enthielten. Das mußte deshalb geschehen, weil das im Carnallit gefundene Steinsalz aus derartigen Lösungen auskristallisiert ist. Zu diesem Zweck wurden den Lösungen steigende Mengen leichtlöslicher Chloride zugesetzt. Gleichzeitig mußte natürlich die Natrium- bzw. Kaliumchlorideinwaage vermindert werden. Dabei zeigte sich dann, daß der Faktor mit dem Ansteigen der Chlorionenkonzentration zwar sinkt, doch ließ sich feststellen, daß beim Auskristallisieren aus 8-normaler Chloridlösung das Abscheidungsverhältnis Alkalichlorid zu Blei noch 1 : 8 beträgt. Eine starke Anreicherung bleibt also auch unter diesen Bedingungen bestehen. Das Sinken der Faktoren mit steigender Chloridkonzentration ist vielleicht mit der rasch ansteigenden Löslichkeit des Bleichlorids in Zusammenhang zu bringen.

Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$).

Die Herstellung von Kainit ist nicht ganz einfach. Einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. D'Ans vom Kaliforschungsinstitut

[1]) H. Käding, l. c.

verdanken wir eine genaue Angabe der Konzentrationsverhältnisse einer Lösung, aus der beim Verdampfen eines Teils des Wassers Kainit kristallisiert. Man geht z. B. von folgender Mischung aus: 500 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 40 g K_2SO_4 und 50 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ werden in 350 g Wasser beim Erwärmen eben gelöst. Der Lösung werden 74 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 22,5 g KCl, zusammen in ca. 50 g Wasser gelöst, zugesetzt. Von dieser Lösung werden ~120 g Wasser verdampft, der ausfallende Kainit filtriert und mit wenig 92proz. Alkohol möglichst rasch die anhaftende Mutterlauge abgespült, weil der Alkohol dem Kainit sonst Magnesiumchlorid entzieht.

Tabelle 1.

Auskristallisierter Kainit in %	ThB in %	Faktor
30	1,2	0,028
10	0,4	0,036
28	0,8	0,021

Zu Spalte 1 ist zu bemerken, daß sich die angegebenen Prozente Kainit natürlich nur auf die Kainiteinwaagen beziehen. Die Faktoren wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$D = \frac{\text{Bleigehalt der Kristalle} \cdot \text{Salzmenge in der Lauge}}{\text{Kristallmenge} \cdot \text{Bleigehalt der Lauge}}$$ [1])

Ihre niedrigen und schwankenden Werte zeigen, daß der Kainit beim Auskristallisieren aus bleihaltiger Lösung nur ganz geringfügige Bleimengen mitnimmt, wahrscheinlich infolge adsorptiver Anlagerung von Bleisulfat.

Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Der Carnallit kristallisiert aus Kaliumchloridlösungen, die einen sehr großen Überschuß von Magnesiumchlorid enthalten. Man erhält gut ausgebildete Kristalle bei langsamem, isothermen Eindunsten solcher Lösungen, ebenso auch beim Abkühlen einer Lösung von z. B. 111 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und 9 g KCl in 100 g Wasser auf 0°. Dabei hat man dafür zu sorgen, daß der Carnallit nicht zu rasch auskristallisiert. Bei schneller Kristallisation kann nämlich auch Kaliumchlorid ausfallen, das schon in geringer Menge viel Blei mitnehmen und die Resultate völlig unbrauchbar machen würde.

Der so dargestellte Carnallit wurde filtriert, mit gesättigter Magnesiumchloridlösung die anhaftende Mutterlauge abgespült und

[1]) Siehe z. B. O. Hahn, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl. XXX, 1930.

dann die Bleiverteilung wie üblich bestimmt. Die Menge des auskristallisierten Salzes ließ sich nicht wie bei den Alkalichloriden und dem Kainit durch Wägung bestimmen, denn das Wegwaschen der anhaftenden Lauge mit Alkohol ist wegen der Löslichkeit des Magnesiumchlorids im Alkohol nicht tunlich. Deshalb wurde das Kalium als Perchlorat bestimmt und das Resultat auf Carnallit berechnet. Auch hierfür ist Voraussetzung, daß kein Kaliumchlorid mit ausgefallen ist.

Ergebnisse:

Tabelle 2.

Kristallisations-temperatur	Auskristallisierter Carnallit in %	ThB in %	Faktor
0°	36,7	1,6	0,03
	42	3,3	0,05
15°	38,4	1,4	0,025
	45	4,7	0,06

Die Faktoren wurden wieder nach der oben angegebenen Gleichung berechnet. Sie zeigen, daß der Carnallit praktisch kein Blei aufnimmt.

Gips und Anhydrit.

Über den Gips lagen Untersuchungen bereits vor. Schon Hahn[1]) hat gefunden, daß bei langsamer Auskristallisation das Blei (ThB) in der Lösung bleibt. Selbst ein Überschuß von Sulfationen, wie er ja im Meerwasser vorhanden ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Kalium- und Magnesiumsulfat, verursacht keine beträchtliche Adsorption. Zur Ergänzung dieses Befundes zeigt Tab. 3 auch noch Ergebnisse von unveröffentlichten Versuchen von Dr. F. Strassmann.

Tabelle 3.

Art der Kristallisation	Gips in %	ThB in %
aus heißer übersättigter Lösung, 10% H_2SO_4-Überschuß	50	3,8
aus heißer übersättigter Lösung, 10% K_2SO_4-Überschuß	53,9	2,9
aus heißer übersättigter Lösung, 10% $Ca^{\cdot\cdot}$-Überschuß	57	2,5
aus heißer übersättigter Lösung, 10% $Ca^{\cdot\cdot}$-Überschuß	46,8	2,3

[1]) O. Hahn, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2015, 1926.

Die Zahlen zeigen, daß bei weitem die Hauptmenge des Bleis in der Lauge bleibt und nur geringfügige Mengen mit ausgefällt werden.

Über den Anhydrit Resultate zu erlangen war deshalb schwierig, weil die Herstellung des Anhydrits unter Bedingungen, die denen der natürlichen Entstehung gleichen, d. h. also aus hochkonzentrierter Salzlösung, nicht gelang. Schließlich wurde Anhydrit auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Behandeln von Gips mit konzentrierter Salpetersäure. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte für die Anhydritbildung sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4.

	Art der Gipsbehandlung	Gewicht des Kristallisationsproduktes nach dem Trocknen bei 60°	Gewicht nach dem Glühen	Wasserverlust in %
		g	g	
1	Eindunsten einer mit Gips gesättigten 65%igen HNO_3	0,2065	0,1935	6,3
2	,,	0,1745	0,1635	6,3
3	,,	0,1915	0,1823	4,8
4	8 Stunden kochen 65%ige HNO_3	1,7138	1,6938	1,2
5	20 Stunden kochen . . .	0,682	0,672	1,5
6	,,	0,1988	0,1962	1,3

Unter den bei Nr. 1—3 angegebenen Bedingungen kristallisierte allerdings teilweise Halbhydrat, wie der Wassergehalt, der dem theoretischen Wert von 6,2% sehr nahe kommt, zeigt. Unter den extremen Bedingungen von Nr. 4—6 hat dagegen auch das Halbhydrat sich größtenteils in Anhydrit umgewandelt. Das Endprodukt wird zu etwa 75% aus Anhydrit und zu 25% aus Halbhydrat bestanden haben. Bei Nr. 5 und 6 wurde nun die Blei(ThB)-Verteilung zwischen Lösung und Bodenkörper geprüft. Der Bodenkörper war völlig inaktiv. Damit ist gezeigt, daß auch der Anhydrit Blei nicht aufnimmt.

Diskussion der Ergebnisse der synthetischen Versuche.

Die eben beschriebenen Versuche zeigen, daß lediglich Natriumchlorid und Kaliumchlorid Blei mischkristallartig einzubauen vermögen, die übrigen untersuchten Salze aber nicht. Über die Bleiverteilung bei der primären Bildung der entsprechenden natürlichen Vorkommen ergibt sich also folgendes Bild: der zuerst kristallisierende

Gips nimmt ebenso wie der später auftretende Anhydrit praktisch kein Blei aus der Lösung mit. Das darüber sich lagernde Steinsalz aber sollte bleihaltig sein, und zwar sollte man annehmen, daß bei der starken Anreicherung des Bleis im Steinsalz die Lösung rasch verarmt und die jüngeren Steinsalzschichten entsprechend weniger Blei enthalten. Kainit und Carnallit wiederum sollten, soweit sie primär entstanden sind, bleifrei sein. Aus ihnen durch etwaige thermische Zersetzung ohne Mitwirkung von anderen Lösungen entstandene Sylvine oder Sylvinite müßten ebenfalls bleifrei sein, obwohl sie Blei bevorzugt in ihr Gitter aufnehmen.

B. Untersuchung des Bleigehalts der natürlichen Vorkommen.

Vorbemerkungen.

Im folgenden Abschnitt wird nun die analytische Untersuchung einer Reihe natürlicher Vorkommen beschrieben. Weil es sich nur darum handeln konnte, einen Überblick zu gewinnen, wurden nur die Salze geprüft, mit denen sich auch die später zu erörternden Helium- und Verfärbungsfragen beschäftigen, nämlich Steinsalz, Sylvin, Sylvinit und Carnallit. Seit den Untersuchungen van'tHoffs ist bekannt, daß ein Teil dieser Mineralien ihre Entstehung gewissen Umwandlungen primär abgeschiedener Salze verdankt. Für eine Beurteilung der unten mitgeteilten Ergebnisse ist die Kenntnis dieser Umwandlungen wichtig.

Zwei Vorgänge sind es im wesentlichen[1]), die die Veränderungen der primären Salze bewirkten. Wichtige Umwandlungen gingen beim Absinken der Salze in größere Tiefen und Darüberlagern anderer Schichten vor sich. Unter dem Einfluß des Druckes und der erhöhten Temperatur verwandelte sich der Gips in Anhydrit, Kainit wurde bei 83° in Kieserit und Sylvin zerlegt, bei 117° schließlich schmolz die Bischoffitschicht, die Lösung durchtränkte und durchbrach den darunterliegenden Carnallit und kam unter Umständen in Berührung mit dem aus Kainit gebildeten Sylvin. Das Ergebnis dieser Durchmischung war eine Neubildung von Carnallit. Der Hauptteil des heute geförderten Carnallits soll auf diese Weise entstanden sein.

Eine andere wesentliche Umwandlung erfuhren die Salze beim Eindringen von salzarmen Wässern. Der Carnallit löste sich dabei wieder auf, und aus dieser Lösung, die nun keinen Überschuß von Magnesiumchlorid mehr enthielt, schied sich bei Abkühlung oder Verdunstung nicht Carnallit, sondern Sylvin ab. So ist der Sylvin stets sekundär aus Kainit und vor allem Carnallit entstanden. Grund- und Thermalwässer haben dabei vermutlich eine wichtige Rolle gespielt.

[1]) Siehe z. B. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV 2, S. 1283f.

Die analytische Methode.

Verwendung eines radioaktiven Indikators.

Die qualitative Prüfung einiger natürlicher Steinsalzvorkommen hatte die Anwesenheit von Blei in einer Konzentration bis zu einigen Zehnteln Milligramm pro Kilogramm Salz ergeben. Dieser qualitative Nachweis und vor allem die quantitative Bestimmung derart geringer Mengen waren nach den gewöhnlichen Methoden nicht ohne weiteres auszuführen. Das wichtigste Problem bei diesen Untersuchungen, den wahren Betrag der Abscheidung quantitativ festzustellen, ließ sich aber durch Anwendung eines radioaktiven Indikators für Blei ohne Schwierigkeit lösen.

In einer Untersuchung von v. Hevesy[1]), die während der Durchführung der vorliegenden Arbeit erschien, wird über die Verwendung eines solchen Indikators bei quantitativen Bleibestimmungen zuerst berichtet und dabei auf die große Bedeutung dieser Methode für die Sicherheit der analytischen Resultate aufmerksam gemacht. In der vorliegenden Untersuchung wurde, wie oben schon erwähnt, als Indikator Thorium B benutzt.

Die Bleisulfidfällung.

Mit Hilfe der Indikatorenmethode ist es leicht, die Brauchbarkeit der bisher benutzten Trennungsgänge bei mikroanalytischen Bleibestimmungen zu prüfen. Der übliche Trennungsgang ist folgender: das Blei wird bei niedriger Säurekonzentration als Sulfid gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und Blei in dieser Lösung qualitativ als Kalium-Kupfer-Bleinitrit[2]) nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung wird die Lösung elektrolysiert, wobei Blei als Bleidioxyd anodisch abgeschieden und in dieser Form gewogen wird. Das Bleidioxyd kann auch wieder aufgelöst und der Bleigehalt dieser Lösung kolorimetrisch ermittelt werden.

Diese Methode ließ sich auf die vorliegende Untersuchung zunächst deswegen nicht anwenden, weil wegen der sehr niedrigen Bleikonzentration in der Lösung des zu prüfenden Salzes ein filtrierbarer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht entstand. Die Bleianreicherung in auskristallisierenden Alkalihalogeniden kommt hier dem Analytiker zu Hilfe. Durch wiederholte Umkristallisation unter jedesmaliger Verwerfung der Mutterlauge gelingt es, in der nur 2—3% der Ausgangsmenge betragenden Kopffraktion 80—90% des Bleis anzureichern.

---

[1]) G. v. Hevesy und R. Hobbie, Zeitschr. anal. Chem. 88, 1, 1932.

[2]) Siehe z. B. Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, S. 28, 1915.

Bei allen Analysen wurde daher das Blei zunächst in dieser Weise konzentriert und die Anreicherung radioaktiv kontrolliert. Ein filtrierbarer Schwefelwasserstoffniederschlag wurde allerdings auch jetzt noch nicht erhalten. Daher wurde nunmehr vor der Fällung der Lösung etwas Kupfer (2—3 mg) zugesetzt in der Erwartung, daß das Kupfersulfid das Bleisulfid mitreißen und die Bildung kolloider Lösungen verhindern würde. In der Tat ließ sich jetzt unter gewissen Bedingungen das Blei zusammen mit dem Kupfer abfiltrieren. Diese Bedingungen betrafen den Chlorid- und Säuregehalt der Lösungen. Dede und Bonin[1]) haben schon gefunden, daß bei der Bleisulfidfällung in chlorionenreicher Lösung geringe Salzsäurezusätze die Fällung unvollständig machen. Ihre Versuche zeigen, daß bei steigendem Gehalt der Lösung an neutralen Chloriden immer niedrigere Säurekonzentrationen hinreichen, einen Teil des Bleis in Lösung zu halten.

Da aus ihren Angaben auf die Menge des bei der unvollständigen Fällung in Lösung gehaltenen Bleis nicht geschlossen werden konnte, wurden eigene Versuche angestellt mit Lösungen von 0,2 mg Blei in 50 ccm bei wechselnder Cl'- und H·-Normalität. Der Lösung wurde aus den oben erwähnten Gründen 2 mg Kupfer zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

NaCl-Normalität	% gefälltes Blei bei		
	0,001 n HCl	0,01 n HCl	0,1 n HCl
0,5	98,5	85	75
1	—	75	70
2	99	—	3,4
3,5	99	9,6	1,5

Es zeigt sich also, daß bei Mitfällung von zugesetztem Kupfer, z. B. aus einer 2n (etwa 12%igen) Natriumchloridlösung in 0,001 n HCl Blei praktisch quantitativ gefällt werden kann, daß aber schon in 0,01 n HCl je nach der Konzentration von neutralem Chlorid 15—90% des Bleis in Lösung gehalten werden.

Diese Versuche sind übrigens ein schönes Beispiel dafür, wie sehr gewisse analytische Untersuchungen durch die Anwendung der Methode der radioaktiven Indikatoren erleichtert werden können. Eine einfache Verteilungsmessung leistet in diesem Falle das gleiche, wie sonst nur zeitraubende quantitative Mikrobestimmungen.

[1]) L. Dede und P. Bonin, B. 55 (Abt. B), 2327, 1932; L. Dede und Th. Becker, Zeitschr. anorg. Ch. 152, 185, 1926.

Die elektrolytische Abscheidung, die Wägung und kolorimetrische Bestimmung.

Die Trennung des Bleis vom Kupfer wurde elektrolytisch durchgeführt. 2 ccm der Blei und Kupfer enthaltenden 7%igen Salpetersäure wurden mit einem Strom von 4 Volt und $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. elektrolysiert. Nach 12 Stunden waren gewöhnlich über 98% des Bleis als Bleidioxyd anodisch abgeschieden. Von etwa in der Lösung vorhandenem Wismut scheiden sich unter den angegebenen Bedingungen höchstens 10% anodisch ab[1]). Dies wurde festgestellt durch Elektrolyse einer mit dem Wismutisotop Radium E im Gleichgewicht befindlichen Radium D-Lösung in 7%iger Salpetersäure. Im übrigen war es ausgeschlossen, daß überhaupt mit dem Blei vergleichbare Mengen zur Elektrolyse kamen, da bei der vorhergehenden Salzfraktionierung Wismut zu einem viel geringeren Prozentsatz als das Blei von den Kristallen mitgenommen wurde, wie ebenfalls radiochemisch mit dem Wismutisotop Thorium C nachgewiesen werden konnte.

Das abgeschiedene Bleidioxyd wurde auf 0,001 mg genau gewogen und auf Blei umgerechnet. Zur Kontrolle dieser gravimetrischen Bestimmung wurde das von der Anode mit salpetriger Säure abgelöste Bleidioxyd noch kolorimetrisch als Bleisulfid bestimmt[2]). Der Fehler dieser Bestimmung beträgt höchstens 5%.

Es bleibt noch zu bemerken, daß auf größtmögliche Sauberkeit und vor allem auf Reinheit der Reagenzien genau geachtet wurde. Das destillierte Wasser mußte in mehreren Fällen durch nochmalige Destillation gereinigt werden. Alle übrigen Reagenzien (Salpetersäure, Salzsäure, Kupferchloridlösung) erwiesen sich zwar als blei-

Tabelle 6.

Bleieinwaage in mg	Blei gravimetrisch bestimmt in mg	Blei kolorimetrisch bestimmt in mg	radiochemisch festgestellte Ausbeute in %	Endergebnis aus der Ausbeute berechnet in mg
0,100	0,080	0,083	76	0,105
0,100	0,071	—	71,5	0,099
0,100	0,098	0,100	92	0,106

[1]) Siehe dagegen G. v. Hevesy, l. c.

[2]) Siehe z. B. Stock-Stähler, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Es empfiehlt sich beim Arbeiten ohne Kolorimeter, die mit den zu vergleichenden Lösungen gefüllten Röhrchen in ein ganz durchbohrtes, schwarz gestrichenes Holzblöckchen auf weißes Papier zu setzen. Bei einem Gehalt der Lösungen von 0,002—0,003 mg pro ccm lassen sich dann Unterschiede von 0,0001 mg noch gut erkennen, was der oben genannten Fehlergrenze entspricht.

haltig, die Bleimenge in den für die Analyse benötigten Mengen von selten über 1 ccm war aber durchaus zu vernachlässigen.

Eine Prüfung der Zuverlässigkeit der beschriebenen Methode erlauben die Ergebnisse von 3 Blindbestimmungen: 0,100 mg Blei wurden zu einer Thorium-B-haltigen Lösung von 500 g reinem Natriumchlorid gesetzt, in der angegebenen Weise abgetrennt und gravimetrisch und kolorimetrisch bestimmt (vgl. Tab. 6).

Ergebnisse der Analysen.

Die einzelnen Proben stammen aus verschiedenen Abbaugebieten der deutschen Salzlager. Durchweg wurden Proben von wenig-

Tabelle 7.

Nr.	Mineral	Bleigehalt mg/kg Salz	Herkunft	Bemerkungen
1	Steinsalz	0,12	Salzdethfurth	ältere Folge, 150 m unter dem Staßfurter Flöz
2	,,	0,13	,,	ältere Folge, 60 cm unter dem Staßfurter Flöz
3	,,	0,165 0,175	,,	ältere Folge
4	,,	0,49	,,	Steinsalzlinse aus dem unteren Carnallitlager
5	,,	0,10	,,	Steinsalzlinse aus dem oberen Carnallitlager
6	,,	0,08 0,09	Hannover	ältere Folge, sehr tiefe Schicht
7a	,,	<0,01	Staßfurt	blau verfärbtes Salz
7b	,,	<0,01		a) wenig verfärbter } Anteil b) stark verfärbter }
8	Sylvin	0,18		
9	Sylvinit	0,17	Salzdethfurth	
10	,,	0,27	Philippstal (Werra)	
11	,,	0,20	Berlepschschacht	
12	Sylvin	3,17	Staßfurt	am blauen Steinsalz Nr. 7 anliegend
13	Carnallit	<0,01	Salzdethfurth	sehr rein, sekundär
14	,,	0,02	,,	andere Probe als 13, ebenfalls sehr rein
15	,,	0,06 (0,01)[1]	aus dem Staßfurter Flöz	enthält 24% NaCl
16	,,	0,07 (0,00)[1]	Philippstal (Werra)	enthält 34% NaCl

[1]) Berechnet unter der plausiblen Annahme, daß der gefundene Bleigehalt auf das Natriumchlorid zurückzuführen ist. Steinsalz enthält durchschnittlich 0,2 mg. Also sind bei Nr. 15 0,05, bei Nr. 16 0,07 mg abzuziehen, wobei sich die angegebenen Werte ergeben.

stens 1 kg, oft von 5 kg und mehr genommen. Sie wurden in der angegebenen Weise verarbeitet.

In Tab. 7 sind die einzelnen Ergebnisse zusammengestellt. Jedes Analysenresultat wurde durch eine Kontrollbestimmung gesichert. Die in der Tabelle gegebenen Werte sind Mittelwerte, die von den Einzelwerten meist um weniger als 0,003 mg, in keinem Fall um mehr als 0,005 mg abweichen.

Die untersuchten Steinsalze enthalten, wie die Tabelle zeigt, im Durchschnitt 0,1—0,2 mg Blei pro kg Salz, die älteren Proben eher weniger als die aus dem Carnallitlager.

Der Durchschnittswert für Sylvin liegt etwas höher als 0,2 mg pro kg Salz, während der Carnallit bleifrei ist. Der Bleigehalt von Nr. 15 und Nr. 16 ist auf den Bleigehalt des verunreinigenden Natriumchlorids zurückzuführen. Nach Abzug dieser Bleimenge (Berechnung vgl. die Anm. 1 S. 76) ergeben sich die in Klammern angeführten Zahlen. Sicher enthält also auch in diesen Fällen der Carnallit selbst kein Blei.

Diskussion der analytischen Ergebnisse.

In den Analysen der Mineralien der deutschen Salzlager wurde Blei bisher noch nicht festgestellt; dagegen hat W. Biltz[1]) als Beimengung eine gewisse Menge Kupfer gefunden. Er fand in 4 kg Salz etwa 2 mg Kupfer, d. h. fast fünfmal so viel als der Bleigehalt beträgt. Daß Blei bisher übersehen wurde, liegt wohl an der schwierigen Erfaßbarkeit so geringer Mengen. Nur die Tatsache der Anreicherung des Bleis in den Kristallen und die Methode der radioaktiven Indikatoren ermöglichte die Untersuchung. Der außerordentlich niedrige Bleigehalt deutet auf eine niedrige Bleikonzentration im Meerwasser. Die Fähigkeit des Bleies im Calciumkarbonat das Calcium zu ersetzen, die Befunde von v. Hevesy[2]), der im Ozeanschlamm hohe Bleikonzentration findet (10^{-4} bis 10^{-5} g/g) bedeuten, daß die Hauptmenge des Bleis schon vor Beginn der Steinsalzkristallisation ausgeschieden war. Darauf weist auch V. M. Goldschmidt[3]) hin, der annimmt, daß ebenso wie Kupfer, Zink, Arsen auch das Blei, das die Flüsse dem Meere ständig zuführen, zum größten Teil durch Sorption „an dem Schlamme der tonigen Verwitterungsprodukte und der Eisenhydroxyde" dem Meer wieder entzogen wird.

Bei Betrachtung der Verteilung des Restbleis auf die einzelnen Salze fällt vor allem der größenordnungsmäßig fast gleiche Gehalt auf, aus welcher Schicht die Salze auch stammen. Daß auch in der

[1]) W. Biltz und E. Markus, Zeitschr. anorg. Ch. 64, 236, 1909.

[2]) G. v. Hevesy, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 16, 147, 1932.

[3]) V. M. Goldschmidt, Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie 17, 112, 1933.

Natur eine Bleianreicherung stattgefunden hat, kann man nach den oben angegebenen Versuchen nicht bezweifeln. Danach sollte man, wie bereits gesagt wurde, erwarten, daß die später auskristallisierten Schichten immer bleiärmer wären. Das ist nicht der Fall, wie die Ergebnisse zeigen: der Bleigehalt von Nr. 1 z. B. unterscheidet sich nicht von dem der Nr. 2, obwohl der Tiefenunterschied 160 m beträgt und beide Proben von derselben Lagerstätte stammen. Um diesen Befund zu erklären, ist man gezwungen, eine stete Bleizufuhr anzunehmen, die die Bleikonzentration in der Lösung nicht sinken ließ. Das Blei lediglich als immer neu entstandenes Zerfallsprodukt der im Meere vorhandenen radioaktiven Elemente aufzufassen, ist wohl nicht möglich. Selbst bei Berücksichtigung der durch die Einengung des Meeres erhöhten Konzentration dieser Elemente genügte die jährlich produzierte Menge Radium G und Thorium D nicht, die Verarmung der Lösung an Blei zu kompensieren. Viel plausibler erscheint es (vgl. auch die erwähnte Arbeit von V. M. Goldschmidt), dauernde Zuflüsse von bleihaltigen Wässern anzunehmen. Ob man dabei an die „Barrentheorie" zu denken hat, oder an solche Zuflüsse, wie sie in Angel und Scharitzers „Mineralparagenese" (S. 113) vom Ardschi Darjabusen beschrieben werden, kann natürlich an dieser Stelle nicht entschieden werden.

Der Bleigehalt des Sylvins ist aus seiner auf S. 72 auseinandergesetzten Entstehung zunächst nicht erklärlich. Wenn man aber bedenkt, daß bei der Entstehung des Sylvins aus Kainit und Carnallit sicher Grundwässer u. dgl. mitgewirkt haben, wird auch ein so hoher Bleigehalt wie der von Nr. 12 erklärlich.

Die Carnallitprüfungen ergaben das erwartete Ergebnis: Carnallit ist bleifrei, wenn er rein ist.

Die Kenntnis der Bleiverteilung erlaubt es nun, unter neuen Gesichtspunkten einige Fragen zu erörtern, die bisher ungelöst sind. Es handelt sich, wie oben schon erwähnt wurde, erstens um die Deutung des Heliumvorkommens in den Salzen der deutschen Salzlager und im Zusammenhang damit um einen evtl. Radiumgehalt der in der Nähe dieser Salzlager auftretenden juvenilen Wässer, endlich um die Aufklärung der Entstehung des blauverfärbten Steinsalzes.

III. Beitrag zur Diskussion des Heliumgehaltes der Salze.

Der Gehalt der Salze an langlebigen radioaktiven Elementen.

Einen Heliumgehalt gewisser Salze der deutschen Salzlager hat zuerst Strutt[1]) festgestellt. Später haben vor allem Paneth und seine Mitarbeiter[2]) diese Funde bestätigt (vgl. Tab. 8). Nimmt man

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. 81, 278, 1908.

[2]) F. Paneth und K. Peters, Zeitschr. physik. Ch. (A) 1, 188, 1928.

Tabelle 8.

Helium- und Uranbestimmungen von Strutt.				
Nr.	Mineral	Heliumgehalt 10^{-6} cm³/g	U_3O_8 g/g	cm³ He gU_3O_8
1	Steinsalz	0,23	$7{,}1 \cdot 10^{-8}$	3,3
2	Sylvin	5,5	$2{,}15 \cdot 10^{-8}$	256

Heliumbestimmungen von Paneth und Mitarbeitern.					
Nr.	Mineral	Herkunft	Helium- 10^{-6} cm³/g	Bleigehalt 10^{-3} g/kg	Bemerkungen
1	Steinsalz	Krügershall	0,1		
2	„	Salzdethfurth	<0,01		
3	„	„	<0,01	0,17	vgl. Tab. 7 Nr. 3
4	„	Hannover	0,05	0,085	vgl. Tab. 7 Nr. 6
5	„	Vienenburg	0,1		blau verfärbt
6	„	„	0,3		„ „
7	„	Staßfurt	0,7	<0,01	←stark blaugefärbter ←hellerer Anteil[1]
8	„	„	0,67	<0,01	
9	Sylvin	Vienenburg	0,95		
10	„	„	1,1		
11	„	Berlepschschacht	7,1		
12	„	„	5		
13	„	„	4,4		
14	„	„	6,8		
15	„	„	6,81	0,20	vgl. Tab. 7 Nr. 11
16	„	Staßfurt	13		
17	„	„	14		
18	„	„	5,6		
19	„	„	5,2		
20	„	„	1,21	3,17	vgl. Tab. 7 Nr. 12
21	„	„	1,28	0,18	vgl. Tab. 7 Nr. 8

an, daß das Helium als Abbauprodukt radioaktiver Elemente entstanden ist, so müssen die Salze eine α-strahlende Substanz enthalten oder enthalten haben. Sicher waren in dem Meer, aus dem die Salze auskristallisierten, auch radioaktive Substanzen gelöst. Bei dem Ausfallen der Salze bestand also durchaus die Möglichkeit, daß gewisse radioaktive Elemente mitgerissen wurden. Doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß es sich dabei um die langlebigen radioaktiven Muttersubstanzen Uran oder Thorium gehandelt hat. Erstens sprechen

[1]) Vgl. Tab. 9, Nr. 7a und b.

dagegen die Uranbestimmungen von Strutt (vgl. Tab. 8). Der von ihm aus Emanationsmessungen berechnete geringe Urangehalt der Salze reicht vor allem beim Sylvin bei weitem nicht aus, den Heliumgehalt zu erklären, wenn man das Alter der Salze zu etwa $2 \cdot 10^8$ Jahren annimmt.

Außerdem war von vornherein anzunehmen (vgl. auch V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze II und III), daß die sperrigen Atome von Uran und Thorium nicht in die Kristalle der Alkalisalze aufgenommen werden würden, sondern mit der Restlauge, die meist nicht zur Kristallisation kam, fortgeführt wurden.

Diese Annahme genauer zu prüfen, können Versuche dienen, bei denen ähnlich den Kristallisationsversuchen aus bleihaltiger Lösung die Alkalisalze aus Uran-, Thorium- oder Radium-haltiger Lösung gewonnen werden und die Verteilung der Fremdkomponente geprüft wird. Zur Untersuchung von Radium und Thorium wurde ihre kurzlebigeren, leicht nachweisbaren Isotope ThX und UX benutzt; die Verteilung des Urans dagegen mußte in Ermangelung eines kurzlebigeren Isotops mikrochemisch untersucht werden. In Tab. 9 sind zunächst die Ergebnisse für Radium und Thorium zusammengestellt.

Tabelle 9.

auskristallisierte Salzmenge		Ra(ThX)	auskristallisierte Salzmenge		Th(UX)
	%	%		%	%
Steinsalz	20,1	0,1	Steinsalz	7,5	0,8
	6,3	0,8		13,6	0,7
Sylvin	16,9	0,5	Sylvin	21,8	0,9
	15,8	0,4		17,8	1,1
	7,6	0,6			
Carnallit	62,5	0,4			
	53,0	0,4			

Die von den Salzen mitgenommenen Radium- und Thoriummengen sind so klein, daß man unter Berücksichtigung der Versuchsfehler bei diesen eher qualitativen Versuchen das Ergebnis durchaus als Bestätigung dafür auffassen kann, daß weder Thorium noch Radium von den Salzen aufgenommen werden.

Qualitative Ergebnisse auch für Uran konnten auf folgendem Wege gewonnen werden. Die Fällung von Uran mit Ferrocyankalium[1]) gestattet den Nachweis von 0,001 mg Uran in einem Tropfen Lösung

[1]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 231. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931.

von 0,05 ccm. Dieser Nachweis wird durch Alkalichloride nicht gestört. Es war daher möglich, eine gesättigte Natriumchloridlösung, der etwas Uranylnitrat zugesetzt war, zu fraktionieren und die Kristalle auf Uran zu prüfen. Uran konnte in den Kristallen nicht nachgewiesen werden; in einem Tropfen des Filtrats gelang der Nachweis dagegen sicher.

Über einen früheren Radium-D-Gehalt der Salze als Ursache des Heliumgehalts.

Nach der Auffindung des Einbaus von Blei in Natrium- und Kaliumchlorid hat Hahn[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß neben dem Blei sich das Bleiisotop Radium D mit den Alkalichloriden ausgeschieden hat und unter Umständen der Heliumgehalt auf den α-Zerfall des aus dem Radium D entstandenen Poloniums zurückzuführen sei. Aus dieser Annahme ergibt sich eine Folgerung für die Beziehung zwischen Blei- und Heliumgehalt der Salze. Wenn das Radium D tatsächlich wie das Blei aus der eindunstenden Meereslauge stammte, so sollte zwischen dem Blei- und dem Helium-gehalt eine gewisse Parallelität bestehen, da ja das Verhältnis Blei: Radium D in der Lauge ziemlich konstant gewesen sein dürfte. Um diese Folgerung zu prüfen, hat Herr Prof. Paneth den Heliumgehalt einiger Salze, deren Bleigehalt bestimmt war, nach seinen empfindlichen Methoden untersuchen lassen[2]). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 8 mit eingetragen. Man erkennt, daß eine Parallelität zwischen Blei- und Heliumgehalt nicht besteht.

Überhaupt müßte der Radium-D-Gehalt der Lauge um mehrere Zehnerpotenzen höher gewesen sein, als in den heutigen Ozeanen, selbst bei Berücksichtigung der Einengung der Lösung und der Anreicherung des Radiums D in den Kristallen. Bei einem Radiumgehalt, der dem heutigen Gehalt der Ozeane an Radium gleich war, d. h. bei $\sim 10^{-11}$ g Radium pro Liter Meerwasser hätten die Salze höchstens soviel Radium D aufnehmen können, daß sich daraus pro Gramm Salz etwa 10^{-10} ccm Helium gebildet hätten[3]). Das ist ein Gehalt, der für den Sylvin z. B. um 4 Zehnerpotenzen niedriger liegt als der mittlere tatsächlich gefundene. Es ist also unmöglich, die

[1]) O. Hahn, l. c.

[2]) Herrn Prof. Paneth möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung verbindlichsten Dank sagen.

[3]) Dieser Betrag ergibt sich größenordnungsmäßig auf folgende Weise: Bei Beginn der Kristallisation der Kaliumsalze war die Lösung auf $^2/_{100}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedunstet, der Radiumgehalt also auf das 50fache, d. h. auf etwa $5 \cdot 10^{-13}$ g Radium pro ccm Lauge gestiegen, weil das Radium ja nicht mit dem Natriumchlorid abgeschieden wurde. Diese Radiummenge ist im Gleichgewicht mit etwa $5 \cdot 10^{-15}$ g Radium D. Setzt man diesen

Radium-D-Aufnahme bei der primären Ausscheidung der Salze allein für deren Heliumgehalt verantwortlich zu machen. Mehrere im folgenden beschriebene Erscheinungen deuten vielmehr darauf hin, daß die Aufnahme der radioaktiven Substanzen — und es kann sich dabei, wie wir im vorangehenden gezeigt haben, in der Hauptsache nur um Radium D handeln —, vor allem während der Umwandlungen, die die primären Salze erfuhren, stattgefunden hat.

Die Bedeutung späterer Salzumwandlungen für die Radium-D-Aufnahme.

Zunächst zeigt Tab. 8, daß ein bedeutender Unterschied im Heliumgehalt der primären und der sekundären Salze besteht. Das Steinsalz nämlich, das im ganzen von späteren Einflüssen unberührt geblieben ist, enthält verschwindend wenig Helium (wegen des blauen Steinsalzes siehe unten). Der Sylvin dagegen, der primär sich gar nicht abgeschieden hat, sondern nur sekundär entstanden ist, enthält viel Helium.

Wie schon mehrfach betont wurde, spielten bei den späteren Umwandlungen Grund- und Thermalwässer vermutlich eine wichtige Rolle. Nun haben Becker[1]) in Heidelberg, Vernadsky und Mitarbeiter[2]) in Rußland gefunden, daß Grundwässer, vor allem solche, die mit Erdöllagern in Verbindung stehen, einen relativ recht hohen Radiumgehalt haben. Die Möglichkeit bestand also durchaus, daß der Sylvin bei seiner sekundären Entstehung Radium D aufnahm, und zwar erheblich mehr als das Steinsalz bei der primären Kristallisation, da der Radiumgehalt der Grundwässer bedeutend größer ist als der der Meere. Wir wissen ja auch, daß die betreffenden Grundwässer sehr wahrscheinlich mit Erdöllagern in Verbindung standen, denn Salz- und Petroleumlagerstätten scheinen an vielen Orten der Erde miteinander verknüpft zu sein. Quantitativ sind diese Verhältnisse

Wert als Durchschnittswert der den Salzen während der Kristallisation angebotenen Radium D-Menge ein, nimmt man ferner für die Mischkristallbildung der Alkalisalze mit dem Radium D einen Anreicherungsfaktor von annähernd 50 an und berücksichtigt endlich, daß 1 g Alkalisalz aus etwa 3 ccm gesättigter Lauge kristallisiert, so berechnet sich die pro Gramm Salz mitauskristallisierte Menge Radium D zu etwa $5 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 50 = 7{,}5 \cdot 10^{-13}$ g Radium D. Dabei ist der Anreicherungsfaktor 50 ein Maximalwert, denn er gilt ja nur für den Fall, daß die Radium D-Konzentration trotz der dauernden Abscheidung des Radium D mit den Salzen durch die Nachbildung von Radium D aus dem Radium erhalten bleibt.

Nun entwickelt ein Mol Radium D durch sein Polonium 22,4 l Helium, $7{,}5 \cdot 10^{-13}$ g Radium D also $8 \cdot 10^{-11}$ ccm Helium, d. h. die Salze könnten größenordnungsmäßig höchstens 10^{-10} ccm Helium pro Gramm enthalten.

[1]) A. Becker, Zeitschr. anorg. Ch. 131, 209, 1923.

[2]) W. Vernadsky, C. r. 190, 1072, 1930. Siehe dort auch weitere Literaturgaben.

noch nicht genau zu erfassen. Immerhin läßt sich aus dem Radiumgehalt der Grundwässer, der mit $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ g Radium pro Liter etwa 10^2—10^4mal so groß ist wie der des Meerwassers mit 10^{-14} g Radium pro Liter schließen, daß von den Salzen entsprechend mehr Radium D aufgenommen wurde. Eine 10^4mal so große Heliumproduktion als die oben für die Radium-D-Aufnahme bei der primären Abscheidung geschätzte, würde der Größenordnung nach den tatsächlich gefundenen Heliumgehalt erreichen.

Dieses Ergebnis bedeutet eine Bestätigung der Annahme, daß der Heliumgehalt aus einem früheren Radium-D-Gehalt zu erklären ist. Es ist nur notwendig, bei der Diskussion des Heliumproblems die Umwandlungen der Salze zu berücksichtigen. Auf die Bedeutung der Grund- und Thermalwässer für diese späteren Umwandlungen, also auch für den Heliumgehalt der Salze, weisen auch noch die Proben Nr. 7 und Nr. 8 der Tab. 8 hin. Es handelt sich bei diesen Proben um blau verfärbtes Steinsalz aus einer Verwerfungsspalte. Solche Spalten begünstigen naturgemäß das Eindringen von Thermalwässern u. ä. Es war also zu erwarten, daß in diesem Fall auch das Steinsalz verhältnismäßig beträchtliche Mengen Helium enthalten würde. In der Tat ergab die Untersuchung einen bedeutend höheren Heliumgehalt als bei den übrigen Steinsalzproben.

Diese Befunde führen zu der Vermutung, daß auch die heute in der Nähe der deutschen Salzlager auftretenden tiefen Grundwässer gelöstes Radium, unter Umständen in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten, und nicht etwa nur kleine Mengen Emanation. Solche Wässer systematisch auf einen Radiumgehalt zu prüfen, erscheint daher wünschenswert und ist in Aussicht genommen.

IV. Beitrag zur Erörterung der Steinsalzverfärbung.

Der Heliumgehalt der Salze ist also höchstwahrscheinlich auf den Zerfall radioaktiver Elemente zurückzuführen. Schon lange ist man der Ansicht, daß auch eine andere eigentümliche Erscheinung der Salzlager, nämlich das Auftreten von blauverfärbtem Steinsalz, durch radioaktive Vorgänge und zwar durch die Einwirkung radioaktiver Strahlen auf das Steinsalz erklärt werden kann.

Seit einer Reihe von Jahren ist man bemüht, die näheren Bedingungen für die Entstehung dieser Blauverfärbung festzustellen. Bei den zahlreichen und sorgfältigen Untersuchungen von Przibram[1]), Smekal[2]), Pohl und ihren Mitarbeitern[3]) über die künstliche Ver-

[1]) K. Przibram, Mitt. Inst. Radiumforschung, Wien, Nr. 206, 1927. Zeitschr. Elektrochemie 38, 491, 1932.

[2]) Über das Verhalten bleihaltiger Steinsalzkristalle siehe A. Smekal, Naturw. 18, 306, 1930; A. Edner, Zeitschr. Phys. 73, 623, 1932.

[3]) Z. B. A. Smakula, Göttinger Nachrichten 1929, 110.

färbung des Steinsalzes mittels Ultraviolett-, Röntgen- und Radiumstrahlen finden sich nun mehrfach Hinweise darauf, daß ebenso wie die Druck- und Wärmebehandlung auch Verunreinigungen der Kristalle einen Einfluß auf die Art der Verfärbung haben können.

Von diesen Angaben ausgehend wurde nun versucht, die Färbbarkeit von Natriumchlorid und Kaliumchlorid durch den Einbau steigender Mengen Blei zu beeinflussen. Wenn auch die analytische Prüfung (vgl. Tab. 7 Nr. 7a, b) zeigte, daß bei der Entstehung der natürlichen Verfärbung der Bleigehalt wohl keine wichtige Rolle spielte, können die folgenden Versuche doch dazu beitragen, den Mechanismus der Verfärbung und hiermit auch die Frage nach ihrer Entstehung einer Klärung näher zu bringen.

Das bleihaltige Natriumchlorid wurde durch Kristallisieren aus bleihaltiger Natriumchloridlösung gewonnen. Die quantitative Bestimmung der eingebauten Bleimenge ließ sich nach der schon beschriebenen Indikatormethode leicht durchführen. Es wurden in dieser Weise Mischkristalle hergestellt, von 0—20 Millimolprozent Bleigehalt, d. h. etwa bis zur Sättigung des Natriumchlorids mit Blei.

Die Bestrahlung dieser Salzproben geschah auf zweierlei Weise. Entweder wurden sie in gleicher Entfernung um ein starkes Radiumpräparat herum angeordnet, also von außen bestrahlt, oder es wurde bei der Herstellung der Proben der Lösung Thorium B zugesetzt, so daß die abfiltrierten Kristalle durch die von innen wirkende Strahlung des eingebauten Thorium B verfärbt wurden. Da das Radiumpräparat in ein dickwandiges Glasrohr eingeschlossen war, beruhte seine färbende Wirkung vor allem auf der durchdringenden γ-Strahlung. Bei der inneren Bestrahlung durch das eingebaute Thorium B aber spielt die γ-Strahlung gegenüber der viel wirksameren α-Strahlung nur noch eine geringe Rolle. Wenige Milligramm Radiumäquivalent Thorium B verfärbten daher die Kristalle nach Stunden so intensiv wie das etwa 200 mg starke Radiumpräparat nach Wochen. Auf die Art der Verfärbung hat, wie die Versuchsergebnisse zeigen, die Verschiedenheit der Bestrahlungsmethoden keinen Einfluß.

Von mehreren Beobachtungsreihen sind zwei in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchsergebnisse.

Diese Beobachtungen sind nur qualitativ zu werten. Vor allem läßt sich über die Intensität der primären Verfärbung bei der teilweise großen Lichtempfindlichkeit der Färbungen nichts aussagen. Genauere Aussagen lassen sich aber über den Einfluß des Bleigehalts auf die Lichtempfindlichkeit der Färbung, d. h. auf die Stabilität der primären Gelbfärbung und auf die Änderung des Farbtons

Tabelle II.

Verfärbung durch äußere γ-Betrahlung.

Millimol-% Bleigehalt	0	1,7	4,9	13
Farbton nach Unterbrechung der Bestrahlung. Das Präparat befand sich etwa 1 Stunde im Tageslicht	schwach bernsteingelb	fast weiß	schwach bläulich	stärker bläulich
Stabilität der primären Gelbfärbung	→ abnehmend			

Verfärbung durch innere α-Bestrahlung.

Millimol-% Bleigehalt	0	0,7	2,2	3,1	8,3
Farbton nach Unterbrechung der Bestrahlung. Das Präparat befand sich etwa 1 Stunde im Tageslicht	schwach bernsteingelb	fast weiß	fast weiß	schwach bläulich	stärker bläulich
Stabilität der primären Gelbfärbung	→ abnehmend				

machen. Man bemerkt zunächst, daß bei den Salzproben, die mehr Blei enthalten, die primäre Gelbfärbung am Licht rascher zurückgeht als bei den Proben mit wenig Blei: die Stabilität der primären Gelbfärbung nimmt also mit steigendem Bleigehalt ab. Die zweite Erscheinung ist der Umschlag des gelben Farbtons in einen sehr stabilen blauen bei den bleihaltigen Präparaten. Je mehr Blei das Natriumchlorid enthält, um so intensiver ist die nach dem Verschwinden der Gelbfärbung zurückbleibende bläuliche Farbe. Dieser Farbton ähnelt durchaus dem eines natürlichen blauen Steinsalzes, das auf gleiche Korngröße gepulvert wurde.

Ganz analoge Beobachtungen wie beim Chlornatrium wurden beim Chlorkalium gemacht. Reines Kaliumchlorid färbt sich bei der Bestrahlung violett, verliert diese Farbe aber rasch am Tageslicht. Bleihaltiges Kaliumchlorid ist nach der Bestrahlung zunächst ebenfalls violett gefärbt, die Färbung schwindet bei Belichtung aber sehr viel schneller als beim reinen Kaliumchlorid; andererseits bleibt eine schwächere Restfarbe rosa bis rotviolett zurück, die ziemlich stabil ist. Wie beim Natriumchlorid lassen sich also auch beim Kaliumchlorid zwei Färbungen verschiedener Stabilität unterscheiden: der wenig stabilen Gelbfärbung dort entspricht die noch instabilere Violettfärbung hier, der stabilen Blaufärbung die nicht ganz so stabile Rosafärbung, die aber auch tagelang zu beobachten ist.

Allgemein wird angenommen, daß beim Natriumchlorid die gelbe Farbe auf atomar verteiltes Natrium, die blaue aber auf irgendwelche größeren Natriumkomplexe zurückzuführen ist. Ähnlich mögen die Verhältnisse beim Kaliumchlorid liegen. Die beschriebenen Vorgänge lassen sich dann so erklären, daß durch den Bleigehalt der Kristalle die Beweglichkeit der primär entstandenen gelb färbenden Natriumatome vergrößert, ihr Zusammentritt zu größeren blau färbenden Komplexen daher erleichtert wird[1])

Diskussion der Verfärbungsergebnisse.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Beobachtungen, die über die Färbungseigenschaften des Natriumchlorids bisher gemacht worden sind, dann findet man, daß der Einbau von Blei ähnliche, wenn nicht die gleichen Wirkungen auf die Verfärbbarkeit hat wie die Druck- und Wärmebehandlung.

Smekal führt den Druck- und Wärmeeinfluß auf eine Änderung von Größe und Zahl der Baufehler zurück[2]). Przibram kommt zu ähnlichen Vorstellungen[3]). Die Ergebnisse der beschriebenen qualitativen Versuche lassen sich nun nicht ohne weiteres mit diesen Anschauungen vereinbaren. Wir dürfen ja seit der Untersuchung von Käding[4]) annehmen, daß das Blei keinesfalls als zufälliger Fremdkörper im Kristall sitzt, sondern, ähnlich wie Royer[5]) es bei anderen Systemen beobachtet hat, mischkristallartig eingebaut ist[6]). Daß es dennoch auf die Verfärbung den gleichen Einfluß hat, wie die mechanische Deformation, wird sich wohl deuten lassen, wenn unsere Vorstellungen über die anomalen Mischkristalle einerseits und über die sog. Baufehler andererseits durch weitere Versuche präzisiert werden.

Zusammenfassung.

1. Nachdem erkannt war, daß Natrium- und Kaliumchlorid kleine Mengen von Blei mischkristallartig in ihr Gitter aufnehmen und sogar anreichern, war zu vermuten, daß die natürlichen Stein-

[1]) Vgl. dazu z. B. R. Tomaschek, Zeitschr. Phys. 33, 878, 1932. Herr Prof. v. Hevesy war so freundlich, uns auf diese Arbeit aufmerksam zu machen.

[2]) A. Smekal, Phys. Zeitschr. 33, 204, 1932; dort auch weitere Literaturangaben.

[3]) K. Przibram, l. c.

[4]) H. Käding, l. c.

[5]) Eine zusammenfassende Darstellung der Arbeiten von Royer s. z. B. bei A. Neuhaus, Chemie der Erde 5, 554, 1930.

[6]) Anm. bei der Korrektur: Diese Auffassung wird gestützt durch eine im Institut von Prof. Correns durchgeführte Arbeit von M. Mehmel und W. Nespital, Über das Kaliumbleichlorid, die demnächst in der Zeitschr. f. Kristallographie erscheint.

salz-, Sylvin- und Sylvinitvorkommen der deutschen Salzlager Blei enthielten. Diese Vermutung konnte bestätigt werden. Versuche mit Carnallit und Kainit ergaben, daß diese Salze kein Blei aufzunehmen vermögen. In Übereinstimmung damit zeigte die Untersuchung natürlicher Carnallitvorkommen, daß dieser kein Blei enthält.

2. Ein Vergleich des Bleigehalts mit dem Heliumgehalt der Salze führt, neben anderen Hinweisen, zu einer Bestätigung der von Hahn ausgesprochenen Annahme, daß der Heliumgehalt der Salze auf einen früheren Radium-D-Gehalt zurückzuführen ist.

Ferner wird aus dem Helium bzw. früheren Radium-D-Gehalt der Salze auf einen Radiumgehalt der in der Nähe der Salzlager auftretenden Grund- und Thermalwässer geschlossen. Die Untersuchung soll in dieser Richtung durch Prüfung der betreffenden Wässer auf Radium fortgesetzt werden.

3. Die Bedeutung eines Bleigehalts des Natrium- und Kaliumchlorids für die künstliche Verfärbung dieser Salze wird gezeigt. Es können zwei deutlich gegeneinander abgrenzbare Färbungen unterschieden werden, die in ihrer Intensität und Lichtempfindlichkeit vom Bleigehalt der Salze abhängig sind.

Die vorliegende Arbeit wurde vom September 1931 bis Ende des Sommersemesters 1933 in der chemisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Hahn, werde ich für die Anregung und freundliche Unterstützung der Arbeit stets dankbar sein.

Ferner möchte ich Herrn Generaldirektor Dr. Feit, wie auch Herrn Dr. D'Ans vom Kaliforschungsinstitut für die Beschaffung des Untersuchungsmaterials und für ihr förderndes Interesse meinen verbindlichsten Dank sagen.

Lebenslauf.

Ich, Hans-Joachim Born, ev. Konfession, wurde am 8. Mai 1909 als Sohn des Oberschullehrers Albrecht Born und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Ladewig, zu Berlin Schöneberg geboren. Ich besuchte die Hohenzollernschule (Reform-Realgymnasium) in Berlin-Schöneberg und verließ sie Ostern 1927 mit dem Zeugnis der Reife. Dann studierte ich an der Universität Berlin und im Sommersemester 1930 an der Universität Tübingen Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Nach Ablegung des Verbandsexamens bei Herrn Prof. Dr. C. Mannich begann ich im September 1931 mit der Ausführung der vorliegenden Dissertation bei Herrn Prof. Dr. O. Hahn in der chemisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren in Berlin die Herren Professoren: Bieberbach, Bodenstein, Dieterle, Feigl, Gehrcke, Henning, Köhler, H. Maier, Mannich, Nernst, E. Schmidt, Thoms, Wehnelt, Wolf; in Tübingen die Herren Professoren: Landé, Meisenheimer, Neber.